

51

Int. Cl.: C 101

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 46 a, 81/22

10

11

Offenlegungsschrift 1 645 886

21

Aktenzeichen: P 16 45 886.9 (Sch 40474)

22

Anmeldetag: 31. März 1967

43

Offenlegungstag: 16. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Kraftstoffe für Ottomotoren

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Veba-Chemie AG, 4660 Gelsenkirchen-Buer; Aral AG, 4630 Bochum

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Gondermann, Horst, Dr., 4630 Bochum;
Schildwächter, Heinrich, Dipl.-Ing. Dr.,
4600 Dortmund-Lütgendortmund;
Schmitt, Karl, Dr., 4690 Herne;
Disteldorf, Josef, Dr., 4680 Wanne-Eickel;
Haselhorst, Manfred, Dr., 4270 Galen-Dorsten;
Hammerich, Theodor, Dr., 4630 Bochum

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 13. 8. 1969

DT 1 645 886

Kraftstoffe für Ottomotoren

Gegenstand der Erfindung ist ein Kraftstoff im Benzin-siedebereich für Ottomotoren, der gekennzeichnet ist durch einen Zusatz von Salzen aus Mono- und/oder Diaminen und/oder Iminen verzweigter und unverzweigter aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Verbindungen mit aliphatischen oder aromatischen Mono - und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,01 bis 0,8 g/kg, bezogen auf Kraftstoff. Bevorzugt kommen solche Kombinationen in Betracht, bei denen sich die Zahl der Stickstoffatome zur Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des Moleküls verhält wie 1 : 8 bis 1 : 25.

Benzine aus Raffinerie-Abläufen sind bei einwandfreier Prozeßführung im allgemeinen frei von korrodierenden Bestandteilen. Bei der normalen Lagerung und beim Umschlag von Benzin kann jedoch in gelöster oder okkludierter Form im Kraftstoff vorhandenes Wasser als sogenanntes "Absetzwasser" auftreten. Auch durch den Vorgang des "Atmens" bei wechselnden Außentemperaturen gelangt Feuchtigkeit in Lager- und Fahrzeugtanks. Infolge dieser Feuchtigkeit kann Korrosion auf dem Wege von der Raffinerie bis zum Tank des Verbrauchers in Rohrleitungen, Behältern und dem Kraftstoffverteilungs- und-förderungssystem stattfinden. Um solche Korrosionserscheinungen im Benzin-Wasser-System zu verhindern, hat man die verschiedensten Stoffe eingesetzt, u.a. Carbonsäuren, Alkohole, Amine, Sulfonate, in Benzin lösliche Sulfonamide u.a. Auch 3.3.5-Trimethylcyclohexylamin (TMC-Amin) oder 1-Amino-3-Aminomethyl-3.5.5-Trimethylcyclohexan (Isophorondiamin = IPD) - beide nicht zum Stande der Technik gehörend - sind, wie festgestellt wurde, wirkungsvolle Korrosionsschutzmittel. Sie sind in weiten Grenzen mit Wasser, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen usw. mischbar.

Infolge des stark basischen Charakters lassen sie sich in Kraftstoffen nicht so ohne weiteres verwenden. Es wurde nämlich beobachtet, daß bei Gegenwart von gelösten Zinkverbindungen und von Phosphorsäureestern in Anwesenheit von Feuchtigkeit oder Absetzwasser sich Zinkphosphat und Zinkhydroxyd in Form feiner Flocken in der Benzinphase bilden. (Herkömmliche Benzine können je nach Herkunft Zink in einer Größenordnung bis zu 100 ppm enthalten. Phosphorhaltige Verbindungen werden als Rückstandsumwandler eingesetzt, und zwar im allgemeinen in einer Größenordnung, daß 20 bis 30 % des im Kraftstoff vorhandenen Bleies als Bleiorthophosphat gebunden werden kann.)

Es war nun überraschend festzustellen, daß Salze der eingangs genannten Mono- und/oder Diamine und/oder Imine als Zusatzstoffe zu Kraftstoffen für Ottomotoren überraschende Eigenschaften aufweisen. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß solche Salze bei Zusätzen von 0,01 bis 0,8 g/kg Kraftstoff nicht nur eine Schutzwirkung gegen Korrosionen zeigen, sondern sich darüberhinaus anwesenden Zink- und Phosphorverbindungen gegenüber indifferent verhalten. Bei Lagerung über längere Zeiträume unter mehrfacher Bewegung der Benzin-Wasserphase bilden sich, wenn man beispielsweise TMC-Amin oder IPD in Form ihrer Salze mit organischen Mono- bzw. Dicarbonsäuren in den genannten Mengen zusetzt, selbst bei hohen Zinkgehalten keine flockigen Abscheidungen.

Ein weiterer nicht zu erwartender wesentlicher Befund ist die Anti-Eis-Wirkung (Deicing-Effekt) vieler dieser organischen Salze. Die Wirksamkeit der Vereisungshemmstoffe beruht bekanntlich darauf, daß sie entweder die mit der Ansaugluft in den Vergaser eingeschleppte Luftfeuchtigkeit in sich aufnehmen und damit eine beim Vergasen des Kraftstoffes innerhalb des Vergasers sonst zu beobachtende Eisbildung unterbinden (Typ: Gefrierpunktserniedriger) oder aber als oberflächenaktive Substanzen einen wasser- und eisabstoßenden

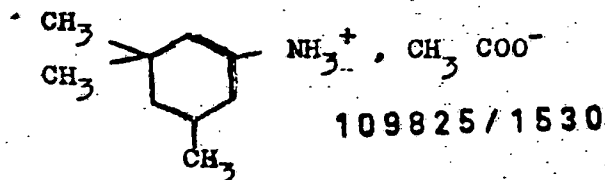
Schutzfilm auf den Metallteilen des Vergasers bilden. Zur ersten Gruppe sind z.B. 1- und 2-wertige Alkohole, gewisse Ketone, Glykoläther, Formamide, Pyrrolidone usw. zu zählen, während zur zweiten Gruppe phosphor- und stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Alkylphosphate oder Ölsäureamide gehören.

Die beanspruchten Salze geben bei Zusatzmengen von etwa 0,01 bis 0,1 g/kg Kraftstoff Vereisungszeiten, die etwa 10 bis 20 g/kg des bewährten Isopropanols entsprechen.

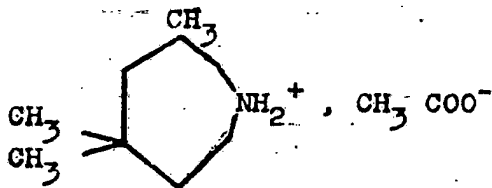
Ein weiterer Vorzug beruht darauf, daß die Antieiswirkung des inhibierten Kraftstoffes in Gegenwart von Wasser in einem wesentlich höheren Ausmaß erhalten bleibt als beim Einsatz bislang handelsüblicher, vergleichbarer Zusätze. Unter Berücksichtigung wirtschaftlicher und technischer Aspekte wird immer dem Antieismittel Vorrang gegeben, das entsprechend dem Verteilungssatz in einer solchen Menge in der Benzinphase verbleibt, daß noch hinreichend Antieiswirkung gewährleistet ist.

Als salzbildende Mono- oder Dicarbonsäuren aliphatischen oder aromatischen Charakters kommen solche niederen oder mittleren Molekulargewichts in Betracht wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Phthalsäure, synthetische Fettsäuren, Säuren aus der Oxosynthese. Aber auch Ölsäure und Naphthensäure können mit gutem Erfolg eingesetzt werden.

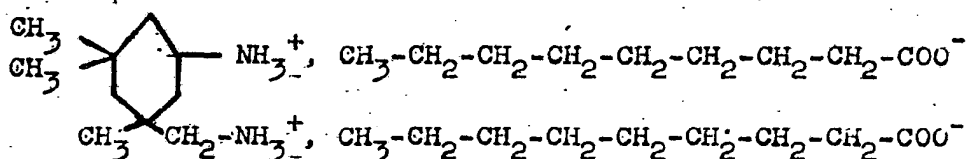
Als Salze der Amine, Diamine oder Imine kommen solche verzweigten oder unverzweigten aromatischen und cyclo-aliphatischen Verbindungen in Betracht, wie sie z.B. im 3.3.5-Trimethylcyclohexylamin-Acetat (TMC-Amin-Acetat) vorliegen gemäß



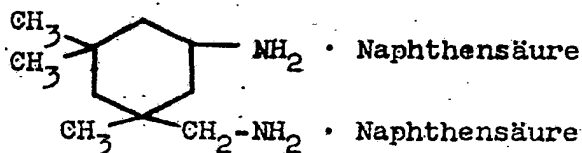
der z.B. als reine Isomere oder Isomerengemisch
des 3.3.5-(3.5.5.)-Trimethyl-1-aza-cycloheptan-acetats:



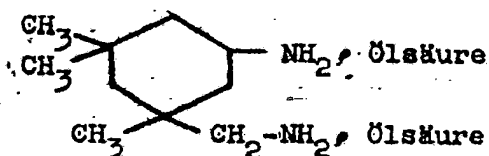
oder als Pelargonat des 1. Amino-3-Aminomethyl-3.5.5-
Trimethyleyclohexan (IPD-Pelargonat)



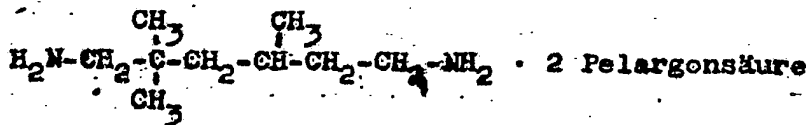
oder als Naphthenat des 1-Amino-3-Aminomethyl-3.5.5-Trimethyl-
cyclohexan (IPD-Naphthenat)



oder als Oleat des 1-Amino-3-Aminomethyl-3.5.5-Trimethyl-
cyclohexan (IPD-Oleat)



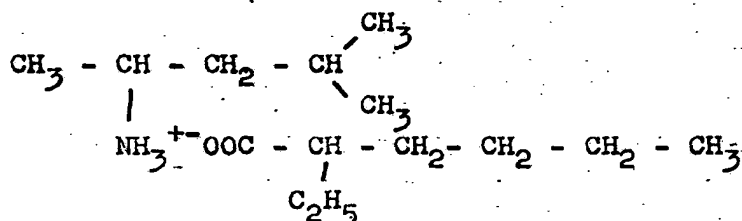
oder als Pelargonat des Trimethylhexamethylendiamins
(TMD-Pelargonat)



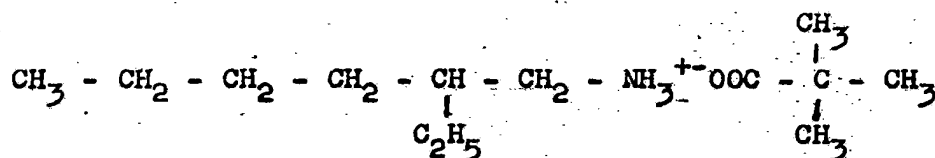
oder als Äthylendiaminnaphthenat

Naphtensäure · H₂N-CH₂-CH₂-NH₂ · Naphtensäure

oder als 2 - Äthylhexanat des 2-Amino-4-methylpentans



oder als Trimethylacetat des 2-Äthylhexylamins



Die Verbindungen können den Kraftstoffen direkt zugesetzt werden oder zwecks genauer Dosierung und schnellerer Verteilung beispielsweise in Kohlenwasserstoffen und Alkoholen vorgelöst werden.

Durch den Zusatz werden die Eigenschaften und physikalisch-chemischen Konstanten der Kraftstoffe nicht verändert. Selbst gegenüber Oxydation besonders empfindliche und zu Instabilität neigende Crack-Benzine werden durch die Zusätze nicht beeinflusst. Dasselbe gilt auch für das Verhalten gegenüber handelsüblichen Bleigemischen.

Die erfindungsgemäßen Zusätze können auch Kraftstoffen beigemischt werden, die andere Additive enthalten wie z.B. Gum-Inhibitoren, Gum-Lösungsmittel (Detergents), Bleialkylverbindungen, Farbstoffe, Antioxydantien, Rostschutzmittel,

Metalldiaktivatoren und andere als Zusätze zu Ottokraftstoffen bekannte Substanzen.

Beispiele:

1. Korrosion

Ein Raffineriebenzin I, bestehend aus Reformat, Destillat und Crackleicht, mit folgenden Konstanten:

Dichte (15°C):	0,735
Siedegrenzen:	30 - 203°C
Dampfdruck nach Reid:	0,52 kp/cm ²
Abblasetest:	3 mg/100 ml
Schwefelgehalt:	0,01 Gew.%
Zinkgehalt:	3 ppm
ROZ clear:	86

7

wurde mit 0,4 g Blei/l, entsprechend 0,038 Vol. % Bleitetraäthyl versetzt und einer der üblichen Phosphorsäureester als Bleiumwandler in Höhe von 20 % der Theorie, bezogen auf Blei, hinzugefügt (8 mg Phosphor/l). Der Zinkgehalt der Benzinkomponente von 3 ppm wurde durch Zusetzen entsprechender Mengen Zinknaphthenat auf jeweils 10, 15 und 20 ppm erhöht.

200 ml Kraftstoff wurden nun mit 0,5 Vol.% Wasser in einer Pulverflasche versetzt und ein blankgeschmierter Eisenstreifen der Größe 100 x 10 x 5 mm in das Gefäß eingebracht. Unter täglich zweimaligem Durchschütteln ließ man die Proben 4 Wochen im Dunkeln bei ca. 20° C stehen. Daran schloß sich die Beurteilung in bezug auf Aussehen der Benzin- und Wasserphase sowie des Eisenstreifens an.

Obwohl die Menge des zugesetzten Wassers nur sehr gering war, betrug sie, auf die praktischen Verhältnisse übertragen, ein Vielfaches des im allgemeinen üblichen Absetzwassers, so daß bei den vorliegenden Untersuchungen ein sehr strenger Maßstab angelegt wurde. Die bei den Versuchen verwendete Wassermenge erlaubte trotz ihrer Geringfügigkeit doch eine einwandfreie Beurteilung der Trennschicht beider Komponenten.

Als Zusätze zum Kraftstoff I wurden jeweils 0,075 g 3.3.5-Trimethylcyclohexylaminacetat (TMC-Aminacetat), Isophorondiaminpelargonat und Isophorondiaminnaphthenat/kg Kraftstoff gewählt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Zahlentafel 1 zusammengestellt:

Zahlentafel 1

Versuch Nr.	Zusatz 0,075 g/kg Kraftstoff	Gehalt an Zink, ppm	Aussehen und Beschaffenheit nach vierwöchigem Stehen
1	-	-	Wässrige Phase stark trübe mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durchsetzt, Ben- zinphase an Trennschicht Flocken von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sonst leicht trübe; Eisenstreifen in Wasserphase völlig ver- rostet, in Benzinphase Rost- narben.
2	TMC-Amin	-	Benzin- und Wasserphase blank, Fe-Streifen ohne Korrosions- ablagerungen.
3	TMC-Amin	10	Benzinphase, besondere Trenn- schicht mit Flocken von Zn- phosphat und -hydroxyd durch- setzt, keine Korrosion an Fe- Streifen.
4	TMC-Amin	20	Wie Nr. 3, nur stärkere Bil- dung von Zn-phosphat und -hydroxyd.
5	TMC-Aminacetat 20		Benzin- und Wasserphase klar, keine Ausscheidungen, Fe- Streifen ohne Rostansätze.
6	IPD-Pelargonat 20		Wie bei Nr. 5
7	IPD-Naphthenat 15		Wie bei Nr. 5

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der Einsatz dieser Verbindungen nicht nur einen hinreichenden Korrosionsschutz in dem System Benzin - Wasser gewährleistet, sondern sich darüber hinaus gegenüber vorhandenen naturgebundenen Zinkmengen im Kraftstoff indifferent verhält und störende Ausflockungen an Zinkphosphat oder -hydroxyd verhindert.

Anteileiswirkung

Für die Untersuchung der Zusätze auf ihre Anteileiswirkung wurden solche Kraftstoffe herangezogen, die eine besonders starke Vereisungsneigung zeigen wie Kraftstoff II, der bis 100°C einen Übergang von 60,5 Vol.-% aufwies (bei einem Siedebereich zwischen 44 bis 175°C). Als Eichkraftstoff ist er frei von gelöstem Eutan und Propan. Der für die Versuche verwendete Kraftstoff III ist eine Mischung aus 80 Vol.-% eines klopffesten Benzin-Reformats mit 20 Vol.-% leichtem Crackbenzin (Flüchtigkeit: bis 100°C 63 Vol.-%, ROZ clear 93). Kraftstoff IV ist ein Normalbenzin üblicher Qualität mit einem Bleigehalt von 0,48 g Pb/Lit., entsprechend 0,045 Vol.-% Bleitetraäthyl (ROZ 92) bis 100°C = 62 Vol.-%, Siedeendpunkt 192°C).

Für das Testen des Deicing-Effektes der beanspruchten Zusatzstoffe diente die Methodik n. Th. Hammerich und H. Schildwachter (Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochem. 18 972 (1965)). Bei den Versuchen wurde bei ca. 100%iger Luftfeuchtigkeit die Temperatur maximaler Eisbildung - bei etwa 7°C - gewählt. Als Vergleich diente Isopropanol, von dem aufgrund von Labor- und Prüfstandsversuchen bekannt ist, daß je nach der Art der Kraftstoffe 10 bis 20 g/kg genügen, um Vergaservereisung zu verhüten. Bei einer solchen Dosierung ergeben sich Vereisungszeiten von etwa 200 bis 220 sec

In Abb. 1 sind die Ergebnisse wiedergegeben, wie sie mit den Kraftstoffen II bis IV erzielt wurden, denen steigende

10

Mengen an Beispiel ist TMC-Aminacetat bzw. IPD-Naphthenat beigelegt wurden. Zum Vergleich wurden die Kraftstoffe III und IV mit zunehmenden Isopropanolmengen getestet. Die Kurven bestätigen, daß bei einer Vereisungszeit von ca. 220/240 sec. ca. 10 g Isopropanol/kg Kraftstoff genügen, um vereisungsfreien praktischen Betrieb zu gewährleisten. Um den gleichen Effekt mit TMC-Aminacetat bzw. IPD-Naphthenat zu erzielen, werden Zusätze von nur 0,06 bis 0,07 g/kg Kraftstoff benötigt.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Vereisungshemmstoffe über in Tanks, Leitungssystemen usw. vorhandenem Absetzwasser. Um dessen Einfluß auf die Löslichkeit und Wirkung der beanspruchten Verbindungen im Kraftstoff nachzuweisen, wurden Gemische von Kraftstoff III und Kraftstoff IV mit Deicern des beanspruchten Typs (Zahlentafel 2, Gruppe I) mit geringen Mengen Wasser versetzt, die - auf praktische Verhältnisse bezogen - ein Mehrfaches des üblichen Absetzwassers ausmachen. Zu diesem Zweck ließ man zu 1 Liter Kraftstoff 5 ml Wasser langsam zutropfen, schwenkte zweimal leicht um und ließ 16 Stunden bei 20°C stehen. Nach dieser Zeit wurde die Vereisungsneigung der Benzinschicht bestimmt und mit dem Originalkraftstoff verglichen. Unter denselben Versuchsbedingungen wurden einige bekannte Enteisungsmittel gegenübergestellt (Gruppe II). Die nachfolgenden Zahlenwerte geben die Ergebnisse wieder:

Zahlentafel 2

Kraftstoff	Zusatz g/kg	Vereisungszeit in sec.	
		Vor der Behandlung mit Wasser	Nach der Behandlung mit Wasser
II	-	105	100
III	-	95	95
IV	-	100	95

Kraftstoff	Zusatz g/kg	Vereisungszeit in sec.		
		vor der Behand- lung mit Wasser	nach der Behand- lung mit Wasser	
<u>Gruppe I</u>				
III	0,07	IPD-Pelargonat	360	284
IV	0,07	IPD-Pelargonat	380	380
III	0,075	TMC-Aminacetat	285	180
IV	0,075	TMC-Aminacetat	345	210
IV	0,1	TMC-Aminpropionat	300	280
III	0,055	IPD-Naphthenat	360	360
IV	0,055	IPD-Naphthenat	360	360

Gruppe II

III	10	Isopropanol	240	132
IV	0,5	Methyldiglykol	228	133
IV	0,5	Äthyldiglykol	240	127
III	0,4	Produkt A ⁺⁾	180	130
IV	0,4	Produkt A ⁺⁾	190	135

Der Grenzwert der Vereisung unter den hier angewandten extrem ungünstigen Bedingungen liegt bei etwa 220 sec. Zahlenwerte unter 220 sec. lassen den Kraftstoff abstuft gegen Vereisung immer empfindlicher werden. Unter milderer Bedingungen - z.B. bei Luftfeuchtigkeiten von nur 70 bis 80 % und 7° C - wird bei 180 sec. Vereisungszeit immer noch ein vereisungsfreier Betrieb zu erwarten sein. Bei 120/130 sec. jedoch ist dieses nicht mehr der Fall. Aus Zahlentafel 2, Spalte 5, ist zu ersehen, daß di

⁺⁾ im Handel befindlicher Deicer

von uns beanspruchten Zusätze anders als bekannte Additive (Gruppe II) neben der Antieiswirkung eine erwünschte Unempfindlichkeit gegenüber Wasser haben.

Ein weiterer Versuch soll diese Eigenschaft demonstrieren: Unterschichtet man einen mit Deicern ausgestatteten Kraftstoff mit 0,1 Vol. % Wasser - ein in der Praxis sicher nur gelegentlich zutreffendes Verhältnis - und prüft die Wirksamkeit der verwendeten Additive in Abhängigkeit von der Standzeit, so wird gemäß Abb. 2 deutlich, daß die beanspruchten Additive gegenüber einem bislang gebräuchlichen handelsüblichen Typ selbst bei geringerer Dosierung länger wirksam bleiben.

Die technische und wirtschaftliche Überlegenheit der beanspruchten Verbindungen im Vergleich zu bekannten handelsüblichen Zusätzen ist offenkundig. Sie erbringen Korrosionsschutz und Deicing-Effekt, letzteren auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser. Darüber hinaus haben bestimmte Typen der beanspruchten Aminsalze vergaserreinigende Eigenschaften, wie sie von Carburetor-Detergents erwartet werden.

Patentansprüche

- 1.) Kraftstoff im Benzinbereich für Ottomotoren, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Salzen aus Mono- und/oder Diaminen und/oder Iminen verzweigter und unverzweigter aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Verbindungen mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,01 bis 0,8 g/kg, bezogen auf Kraftstoff.
- 2.) Kraftstoff nach Anspruch 1.), gekennzeichnet durch einen Zusatz solcher Kombinationen, bei denen sich die Zahl der Stickstoffatome zur Gesamtzahl der C-Atome des Moleküls wie 1 : 8 bis 1 : 25 verhält.

15

1645886

46 a 81-22 AT: 31.03.1967 OT: 16.6.1971

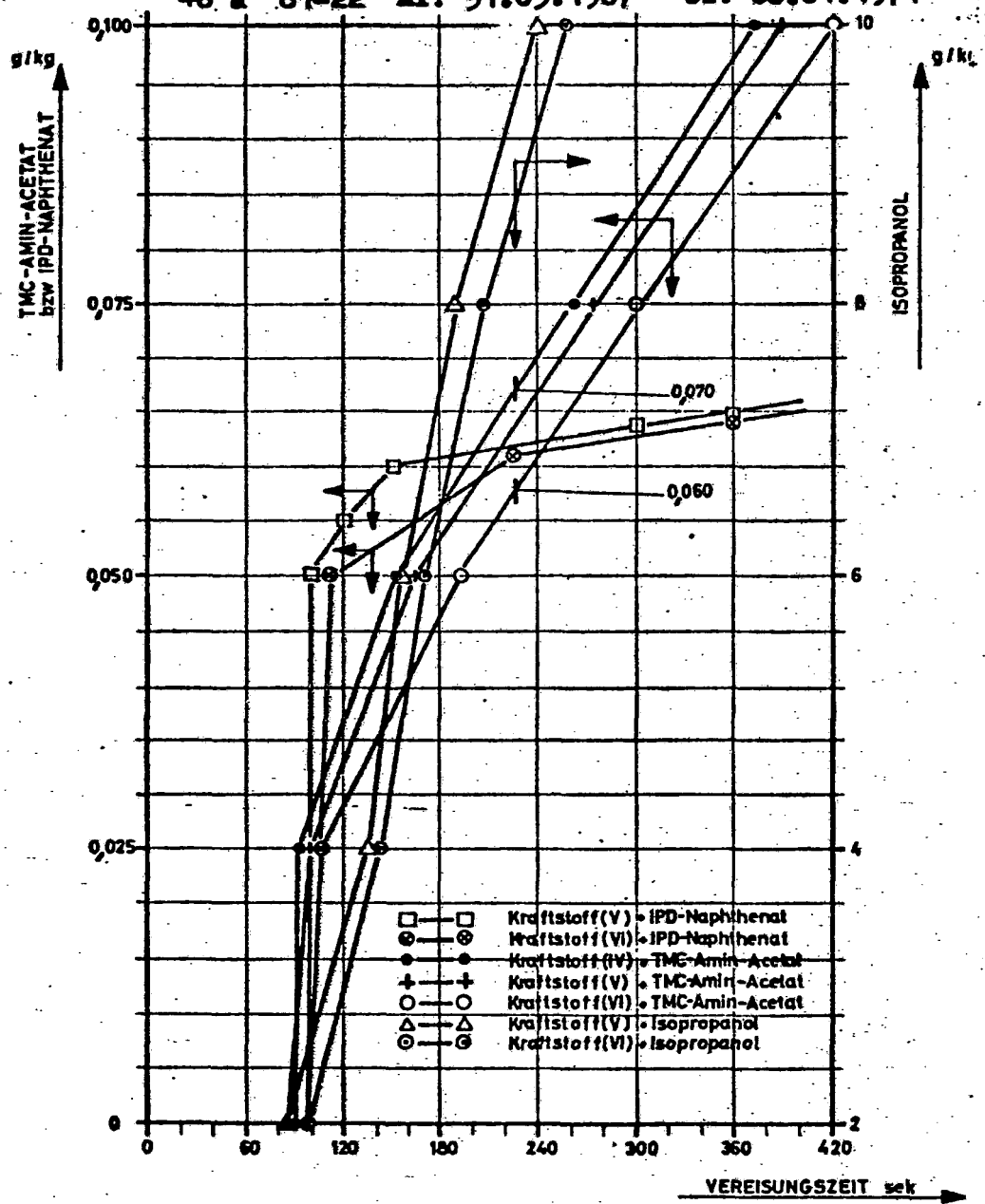


Abb.: 1 VEREISUNGSZEITEN VERSCHIEDENER KRAFTSTOFFGEMISCHE

109825/1530

14

1645886

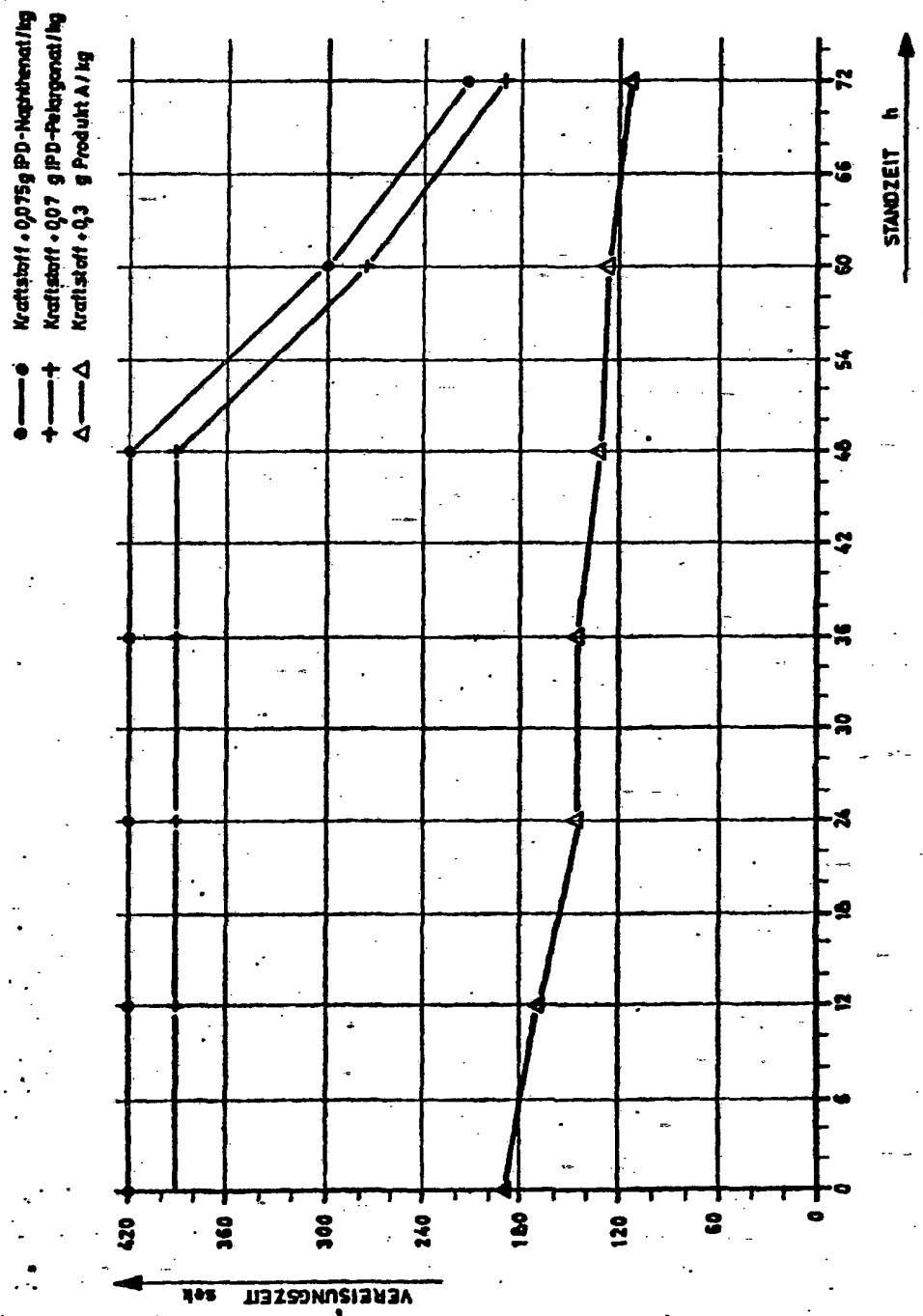


Abb.: 2

109826/1530